



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

## DE 199 27 979 A 1

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 69/75**  
C 07 C 67/303  
C 08 K 5/10  
B 01 J 23/46  
// (B01J 23/46,  
101:32)

(21) Aktenzeichen: 199 27 979.9  
(22) Anmeldetag: 18. 6. 1999  
(23) Offenlegungstag: 12. 10. 2000

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(21) Anmelder: BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE	(22) Erfinder: Brunner, Melanie, Dr., 67105 Schifferstadt, DE; Thil, Lucien, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Breitscheidel, Boris, Dr., 67117 Limburgerhof, DE
(24) Vertreter: Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim	

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Verfahren zur Hydrierung von Alkylendiobenzoaten unter Verwendung eines Makroporen aufweisenden Katalysators
- (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Alkylendiobenzoaten durch Inkontaktbringen eines oder mehrerer solcher Alkylendiobenzoate oder eines Derivats davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger Makroporen aufweist.  
Des weiteren betrifft die Erfindung ausgewählte Vertreter der erhaltenen Hydrierungsprodukte an sich, d. h. ausgewählte Alkylendioldicyclohexanoate und Derivate davon, insbesondere die mit dem erfindungsgemäß Verfahren erhaltenen Alkylendioldicyclohexanoate.  
Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Alkylendioldicyclohexanoaten und Derivaten davon, insbesondere der mit dem erfindungsgemäß Verfahren erhaltenen Alkylendioldicyclohexanoate, als Weichmacher in Kunststoffen.

DE 199 27 979 A 1

X

DE 199 27 979 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Alkylendioldibenzoaten durch Inkontaktbringen eines oder mehrerer Alkylendioldibenzoate mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Makroporen 5 aufweisenden Katalysators.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ausgewählte Vertreter der erhaltenen Hydrierungsprodukte an sich, d. h. ausgewählte Alkylendioldicyclohexanoate, insbesondere die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkylen-dioiodicyclohexanoate. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Alkylendioldicyclohexanoaten als Weichmacher in Kunststoffen. Im Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Alkylen-glykolestern offenbart. Eine Verwendung spezifischer Alkylenglykolester als Weichmacher ist nur in Einzelfällen offenbart, Alkylendioldicyclohexanoate wurden bisher insbesondere als Schmiermittel verwendet.

Die deutsche Patentschrift DE 19 48 787 sowie die deutschen Offenlegungsschriften DE 20 38 781 und DE 21 26 505 betreffen ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykolestern durch Umsetzung von Olefinen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators (beispielsweise Te, Ce, Sb, Mn, V, Co) in Verbindung mit einer 15 Halogenquelle. Die Offenlegungsschriften DE 20 38 781 und DE 21 26 505 betreffen spezifische technische Weiterentwicklungen dieses Verfahrens (erhöhte Selektivität durch Reduktion des Wassergehalts des Flüssigphasenreaktionsmediums bzw. erhöhte Rückgewinnung überschüssiger Edukte durch Destillation in Gegenwart eines azeotropen Mittels). In DE 19 48 787 und DE 20 38 781 heißt es allgemein, daß die erhaltenen Ester als Lösungsmittel und Weichmacher 20 Verwendung finden können. Beispielhaft werden jedoch lediglich Ethylen- und Propylenglykol-mono- und -diacetat genannt, die als Lösungsmittel oder zur Herstellung von Ethylen- und Propylenglykol verwendet werden kann, sowie die Diester von 2,3-Butandiol oder von 2,3-Dihydroxy-2-methylbutan, die zu Butadien bzw. zu Isopren gebracht werden können.

In der US 2,807,638 wurden mit tertären Alkylen substituierte Benzoate unter Verwendung eines Raney-Nickel-Katalysators hydriert, azidifiziert und dann verestert. Auf diese Weise wurden Diethylen glykol-di-(4-tert.butyl)-cyclohexanoat, 1,5-Pentandiol-di-(4-tert.hexyl)-cyclohexanoat, 1,5-Pentandiol-di-(4-tert.octyl)-cyclohexanoat sowie 1,5-Pentandiol-di-(3,5-di-tert.butyl)-cyclohexanoat erhalten und als Weichmacher für PVC verwendet.

Laut Shibata et al. (1964; Kogyo Kagaku Zasshi, 67(11), Seiten 1902-1906) kernhydrierte aromatische 1,2-Dioldester, etwa 1,2-Dodecandiol-dicyclohexanoat, besonders als Schmiermittel und unhydrierte aromatische 1,2-Dioldester als Weichmacher geeignet.

Gemäß JP-A-63245491 lassen sich Dicyclohexanester mit einer zentralen 1,1,3-trialkylpropyle Gruppe als Getriebe-flüssigkeitskomponenten einsetzen, gemäß WO-A-89/01020 sind allgemein Dicyclohexanester mit einer linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit einem C<sub>1-4</sub>-Rückgrat für diesen Zweck einsetzbar. Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt durch direkte Veresterung von Cyclohexanol. WO 88/10292 und WO 88/10293 offenbaren entsprechend die Direktsynthese von Neopentylglykoldicyclohexanoat bzw. dessen Verwendung als Getriebeflüssigkeitskomponente.

EP-A2-0 613 677 betrifft Nagellacke, die Di- oder Triester als Weichmacherkomponente enthalten. Geeignete Diester sind hierbei Neopentylglykolester sowie Ethylen-, Propyl- und Isopropylenglykolester, beispielhaft werden die bevorzugten Dibenzoate genannt.

Auch als Weichmacher in Kunststoffen, wie z. B. PVC, wurden bislang in aller Regel Ester aromatischer Carbonsäuren, insbesondere Phthalsäureester, wie z. B. Dibutyl-, Dioctyl- oder Diisononyester der Phthalsäure verwendet, wie dies z. B. aus der FR-A 23 97 131 hervorgeht. Diesen wird jedoch seit kurzer Zeit nachgesagt, daß sie gesundheitlich nicht unbedenklich sind, so daß ihre Verwendung in Kunststoffen zur Herstellung von z. B. Kinderspielzeug immer stärker in der Kritik steht und in einigen Ländern bereits verboten ist. Im Tierversuch wurde mittlerweile gezeigt, daß Phthalate zu einer Peroxisomenproliferation führen können, welche in ursächlichem Zusammenhang mit den bei Maus und Ratte in Langzeitstudien aufgetretenen Lebertumoren steht.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen, die als Weichmacher verwendet werden können, bereitzustellen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, mittels dessen diese Verbindungen mit sehr hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ohne signifikante Nebenreaktionen erhalten werden können.

Eine weitere der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Substanzen für die Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen bereitzustellen, welche nicht nur aufgrund ihrer physikalischen und stofflichen Eigenschaften für eine Verwendung als Weichmacher geeignet sind, sondern darüber hinaus auch aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften im Zusammenhang mit einer Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen als geeignet einzustufen sind.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung eines Alkylendioldibenzoats oder eines Derivats davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen des Alkylendioldibenzoats oder eines Derivats davon oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Makroporen aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung eines Alkylendioldibenzoats oder eines Derivats davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET Oberfläche von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt (Katalysator 1).

Ferner betrifft sie ein derartiges Verfahren, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht



# DE 199 27 979 A 1

auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Poredurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Poredurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert (Katalysator 2).

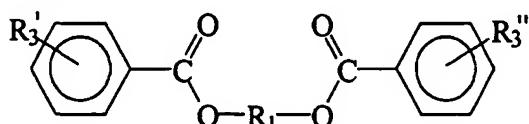
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben definiert, wobei der Katalysator (Katalysator 3) als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Poredurchmesser von mindestens 0,1 µm, und eine BET-Oberfläche von höchstens 15 m<sup>2</sup>/g aufweist. Als Träger können prinzipiell alle Träger eingesetzt werden, die Makroporen aufweisen, d. h. Träger, die ausschließlich Makroporen aufweisen sowie solche, die neben Makroporen auch Meso- und/oder Mikroporen enthalten.

Als Aktivmetall können prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall verwendet wird. Unter den ebenfalls verwendbaren Metallen der I. oder VII. oder aber der I. und der VII. Nebengruppe des Periodensystems, die ebenfalls allesamt prinzipiell verwendbar sind, werden vorzugsweise Kupfer und/oder Rhenium eingesetzt.

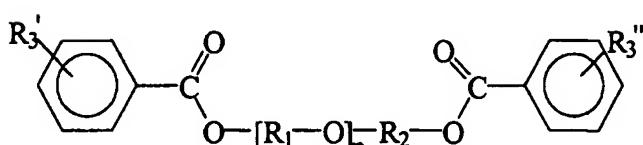
Die Begriffe "Makroporen" und "Mesoporen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verwendet, wie sie in Pure Appl. Chem., 45 S. 79 (1976) definiert sind, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm (Makroporen) oder deren Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm liegt (Mesoporen).

Der Gehalt des Aktivmetalls beträgt im allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators, wobei die bei den im folgenden beschriebenen, vorzugsweise eingesetzten Katalysatoren 1 bis 3 vorzugsweise verwendeten Gehalte nochmals bei der Diskussion dieser Katalysatoren einzeln angegeben sind.

Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "Alkyldioldibenzoyl oder ein Derivat davon" umfaßt alle Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (IIa) und (IIb)

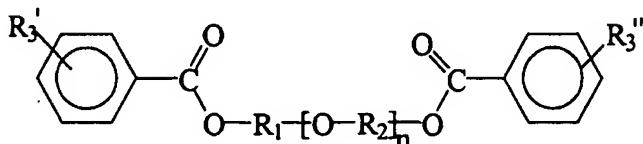


(I),



(IIa),

und



(IIb),

mit

R<sub>1</sub> = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest,

R<sub>2</sub> = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest,

R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>'' = voneinander unabhängig H, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, Alkoxy, Halogen, n = 1-10, bevorzugt 1-5, besonders bevorzugt 1-3.

Der Begriff "Kohlenwasserstoffrest" umfaßt beispielsweise lineare oder verzweigte acyclische Gruppen, die in der Regel 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 18 C-Atome aufweisen, Cycloalkylengruppen, insbesondere solche, die 3 bis 10 C-Atome umfassen, sowie aromatische, insbesondere monocyclische aromatische Gruppen, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach alkyl-, alkoxy- oder halogensubstituiert sein können.

Acyclische Alkylengruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung können gesättigt sein oder eine oder mehrere Mehrfachbindungen enthalten.

Die vorzugsweise eingesetzten Verbindungen werden untenstehend im Abschnitt "Die Verfahrensführung" nochmals



kurz erläutert.

Im folgenden sollen nunmehr die vorzugsweise verwendeten Katalysatoren 1 bis 3 detailliert beschrieben werden. Dabei erfolgt die Beschreibung beispielhaft unter Bezugnahme auf die Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall. Die untenstehenden Angaben sind auch auf die anderen verwendbaren Aktivmetalle, wie hierin definiert, übertragbar.

5

## KATALYSATOR 1

Die erfundungsgemäß verwendeten Katalysatoren 1 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger.

10

Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. wäßrigen Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetone, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitosylnitrate bevorzugt sind.

15

Bei Katalysatoren, die neben dem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems noch weitere Metalle als Aktivmetall auf dem Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

20

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 150°C, getrocknet und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600°C, vorzugsweise von 350 bis 450°C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der die Aktivkomponenten aufgetränkt werden, ist dabei frei wählbar.

25

Anschließend werden die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen von ungefähr 30 bis ungefähr 600°C, vorzugsweise von ungefähr 150 bis ungefähr 450°C aktiviert. Vorzugsweise besteht der Gasstrom aus 50 bis 100 Vol.-% H<sub>2</sub> und 0 bis 50 Vol.-% N<sub>2</sub>.

30

Die Metallsalzlösung oder -lösungen werden in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß der Gesamtgehalt an Aktivmetall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Gew.-% beträgt.

35

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 1 beträgt dabei insgesamt vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wird mittels der von J. Lemaitre et al. in "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310–324, beschriebenen Chemisorptionsverfahren bestimmt.

40

Im erfundungsgemäß verwendeten Katalysator 1 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des/der Aktivmetalls/-metalle und des Katalysatorträgers vorzugsweise weniger als ungefähr 0,05, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt. Die zur Herstellung der erfundungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien sind solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens ungefähr 50 nm, vorzugsweise mindestens ungefähr 100 nm, insbesondere mindestens ungefähr 500 nm aufweisen und deren Oberfläche nach BET bei höchstens ungefähr 30 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise höchstens ungefähr 15 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt höchstens ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt höchstens ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g liegt. Der mittlere Porendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 100 nm bis ungefähr 200 µm, weiter bevorzugt ungefähr 500 nm bis ungefähr 50 µm. Die Oberfläche des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 0,2 bis ungefähr 15 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g.

45

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser und der Porengrößenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

50

Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesserverteilung mit Maxima bei etwa 600 nm und etwa 20 µm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfahrung darstellt.

55

Weiter bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von 1,75 m<sup>2</sup>/g, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon, wobei Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid vorzugsweise verwendet werden.

60

Weitere Details bezüglich Katalysator 1 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 24 484.6 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

## KATALYSATOR 2

65

Die erfundungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 enthalten ein oder mehrere Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Aktivkomponente(n) auf einem Träger, wie hierin definiert. Bevorzugt werden Ruthenium, Palladium und/oder Rhodium als Aktivkomponente(n) verwendet.

Die erfundungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise Ruthenium oder Palladium und gegebenenfalls



# DE 199 27 979 A 1

nenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. Ruthenium- oder Palladiumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze zur Herstellung der Metallsalzlösungen eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetone, Chlorokomplexe, Nitritkomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

5

Bei Katalysatoren, die mehrere Aktivmetalle auf den Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

10

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend getrocknet, wobei Temperaturen von 100 bis 150°C bevorzugt sind. Wahlweise können diese Träger bei Temperaturen von 200 bis 600°C, vorzugsweise von 350 bis 450°C calciniert werden. Anschließend werden die beschichteten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen von 30 bis 600°C, vorzugsweise von 100 bis 450°C und insbesondere von 100 bis 300°C aktiviert. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol.-% H<sub>2</sub> und 0 bis 50 Vol.-% N<sub>2</sub>.

15

Werden auf die Träger mehrere Aktivmetalle aufgetragen und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen von 100 bis 150°C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600°C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösung aufgetragen oder aufgebracht wird, beliebig gewählt werden.

20

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den/die Träger aufgebracht, daß der Gehalt an Aktivmetall 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%; und insbesondere 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.

25

Die Metallocberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt 0,05 bis 3 m<sup>2</sup>/g des Katalysators. Die Metallocberfläche wurde durch das Chemisorptionsverfahren gemessen, wie es in J. Lemaire et al., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York (1984), S. 310-324, beschrieben ist.

30

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 2 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des mindestens einen Aktivmetalls und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,3, vorzugsweise weniger als ungefähr 0,1 und insbesondere ungefähr 0,05 oder weniger, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

35

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 verwendbaren Trägermaterialien besitzen Makroporen und Mesoporen.

40

Dabei weisen die erfindungsgemäß verwendbaren Träger eine Porenverteilung auf, der gemäß ungefähr 5 bis ungefähr 50%, vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr 45%, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 30 und insbesondere ungefähr 15 bis ungefähr 25% des Porenvolumens von Makroporen mit Poredurchmessern im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 10.000 nm und ungefähr 50 bis ungefähr 95%, vorzugsweise ungefähr 55 bis ungefähr 90%, weiter bevorzugt ungefähr 70 bis ungefähr 90% und insbesondere ungefähr 75 bis ungefähr 85% des Porenvolumens von Mesoporen mit einem Poredurchmesser von ungefähr 2 bis ungefähr 50 nm gebildet werden, wobei sich jeweils die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert.

45

Das Gesamtporenvolumen der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 0,05 bis 1,5 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 cm<sup>3</sup>/g und insbesondere ungefähr 0,3 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g. Der mittlere Poredurchmesser der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 5 bis 20 nm, vorzugsweise ungefähr 8 bis ungefähr 15 nm und insbesondere ungefähr 9 bis ungefähr 12 nm.

50

Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägers ungefähr 50 bis ungefähr 500 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 350 m<sup>2</sup>/g und insbesondere ungefähr 250 bis ungefähr 300 m<sup>2</sup>/g des Trägers.

55

Die Oberfläche des Trägers wird nach dem BET Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131, bestimmt. Die Bestimmung des mittleren Poredurchmesser und der Größenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

60

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien, d. h. die die oben definierte Porengrößenverteilung aufweisen, eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

65

Weitere Details bezüglich Katalysator 2 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 24 485.4 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

## KATALYSATOR 3

70

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 können technisch hergestellt werden durch Auftragen eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einen geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Rutheniumsalze zur Herstellung der Rutheniumsalzlösungen wie auch als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetone, Chlorokomplexe, Nitritkomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, bevorzugt sind dabei die Nitrate und Nitrosylnitrate.

75

Bei Katalysatoren, die mehrere Metalle auf den Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

80

Die mit der Rutheniumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden sodann getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 150°C, und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600°C calciniert.

85

Darauf folgend werden die beschichteten Träger aktiviert durch Behandlung der beschichteten Träger in einem Gas-



# DE 199 27 979 A 1

strom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen von 30 bis 600°C, vorzugsweise von 150 bis 450°C. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol-% H<sub>2</sub> und 0 bis 50 Vol-% N<sub>2</sub>.

Werden auf die Träger neben dem Aktivmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems Metalle der I. oder VII. Nebengruppe aufgetragen und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen von 100 bis 150°C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600°C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösungen aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Aktivmetall auf den Träger aufgebracht vorliegen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 Gew.-%.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 3 beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 0,05 bis 3 m<sup>2</sup> pro g des Katalysators.

Die zur Herstellung der erfundungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 verwendbaren Trägermaterialien sind vorzugsweise solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 µm, vorzugsweise mindestens 0,5 µm, und eine Oberfläche von höchstens 15 m<sup>2</sup>/g aufweisen, vorzugsweise höchstens 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt höchstens 5 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens 3 m<sup>2</sup>/g. Bevorzugt liegt der mittlere Porendurchmesser des Trägers in einem Bereich von 0,1 bis 200 µm, insbesondere von 0,5 bis 50 µm. Bevorzugt beträgt die Oberfläche des Trägers 0,2 bis 15 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 0,5 bis 5 m<sup>2</sup>/g, speziell 0,5 bis 3 m<sup>2</sup>/g des Trägers.

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung erfolgte durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133. Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesserverteilung mit Maxima bei etwa 0,6 µm und etwa 20 µm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Besonders bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von etwa 1,75 m<sup>2</sup>/g, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische. Bevorzugt sind Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid.

Weitere Details bezüglich Katalysator 3 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 04 791.9 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

## DIE VERFAHRENSFÜHRUNG

Im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 50 bis 250°C, vorzugsweise ungefähr 70 bis 220°C durchgeführt. Die dabei verwendeten Drücke liegen in der Regel bei oberhalb von 10 bar, vorzugsweise ungefähr 20 bis ungefähr 300 bar.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensdurchführung bevorzugt ist.

Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung beträgt die Menge des zur Hydrierung vorgesehenen Alkylenoldibenzoats oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg pro Liter Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg pro Liter Katalysator pro Stunde.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformerabgase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Die erfundungsgemäße Hydrierung kann in Ab- oder Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d. h. es ist nicht erforderlich, die Hydrierung in Lösung durchzuführen.

Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, solange das eingesetzte Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Lage ist, mit dem zu hydrierenden Alkylenoldibenzooat oder dem Derivat davon oder dem Gemisch aus zwei oder mehr davon eine homogene Lösung zu bilden. Beispielsweise können die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch Wasser enthalten.

Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel schließen die folgenden ein:

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

Beispiele bevorzugt verwendbarer Alkohole sind i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und n-Hexanol.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

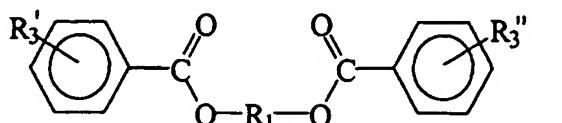
Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 gew.%igen Lösung des zur Hydrierung vorgesehenen Alkylenoldibenzoats oder des Derivats oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon führen.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens das bei der Hydrierung gebildete Produkt, also das entsprechende Cyclohexanderivat als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In jedem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produkts dem noch zu hydrierenden Alkylenoldibenzooat oder dem Derivat davon oder dem Gemisch aus zwei oder mehr davon beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung wird vorzugsweise die 1- bis 30fache, besonders bevorzugt die 5- bis 20fache, insbesondere die 5- bis 10fache Menge des Umsetzungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

Wie bereits oben ausgeführt, umfaßt der erfundungsgemäß verwendete Begriff "Alkylenoldibenzooat oder ein Derivat



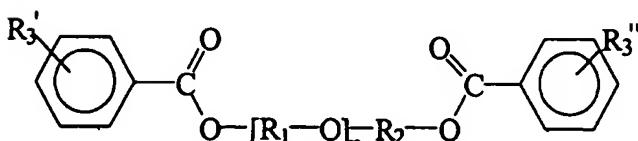
davon" alle Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (IIa) oder (IIb):



(I)

5

bzw.



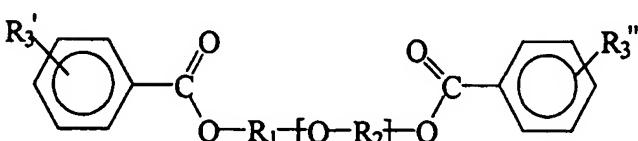
(IIa)

15

20

bzw.

25



(IIb)

30

35

mit

R<sub>1</sub> = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest

R<sub>2</sub> = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest,

R<sub>3</sub>', R<sub>3</sub>'' = voneinander unabhängig H, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, Alkoxy, Halogen,

n = 1-10, bevorzugt 1-5, besonders bevorzugt 1-3.

Der Begriff "Kohlenwasserstoffrest" umfaßt beispielsweise lineare oder verzweigte acyclische Alkylengruppen, die in der Regel 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 18 C-Atome aufweisen, Cycloalkylengruppen, insbesondere solche, die 3 bis 10 C-Atome umfassen, sowie aromatische, insbesondere monocyclische aromatische Gruppen, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach alkyl-, alkenyl-, alkinyl-, alkoxy- oder halogensubstituiert sein können.

Acyclische Alkylengruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung können gesättigt sein oder eine oder mehrere Mehrfachbindungen enthalten.

Als Edukte gemäß Formel (I) lassen sich beispielhaft nennen (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2):

Methandioldibzoat, 1,2-Ethandioldibzoat, 1,3-Propandioldibzoat, 1,4-Butandioldibzoat, 1,5-Pentandioldibzoat,

50

1,6-Hexandioldibzoat, 1,7-Heptandioldibzoat, 1,8-Octandioldibzoat, 1,9-Nonandioldibzoat, 1,10-Decandioldibzoat, 1,11-Uncandiodibzoat, 1,12-Dodecandioldibzoat, 1,14-Tetradecandioldibzoat, 1,16-Hexadecandioldibzoat, 1,18-Octadecandioldibzoat, 1,20-Eicosandioldibzoat;

1,1-Ethandioldibzoat, 1,2-Propandioldibzoat, 1,2-Butandioldibzoat, 1,3-Butandioldibzoat, 2,3-Butandioldibzoat, 1,4-Pentandioldibzoat, 2,4-Pentandioldibzoat, 1,5-Hexandioldibzoat, 2,5-Hexandioldibzoat, 3,4-Hep-

55

tandioldibzoat; 1,3-Propandiol-2-methyldibzoat, 1,3-Propandiol-2,2-dimethyldibzoat, 1,3-Propandiol-2,2-di-

thyldibzoat, 1,3-Propandiol-2-methyl-2-propyldibzoat, 1,3-Propandiol-2-butyl-2-ethyldibzoat, 1,3-Butandiol-2-

60

methyldibzoat, 1,3-Butandiol-3-methyldibzoat, 1,3-Pentandiol-2,2,4-trimethyldibzoat, 1,5-Pentandiol-2-methyl-

dibzoat, 1,5-Pentandiol-2,4-dimethyldibzoat, 1,5-Pentandiol-2-ethyldibzoat, 1,5-Pentandiol-3-methyldibzoat,

65

1,5-Pentandiol-2-ethyl-3-methyl-dibzoat, 1,5-Pentandiol-2,2,4-trimethyldibzoat, 2,3-Pentandiol-4-methyl-diben-

zoat, 2,4-Pentandiol-3-methyldibzoat, 1,3-Hexandiol-2-ethyldibzoat, 1,6-Hexandiol-2-ethyldibzoat, 2,5-Hexan-

70

diol-2,5-dimethyldibzoat, 1,10-Decandiol-2,2,9,9-tetramethyldibzoat, 2,11-Dodecandioldibzoat, 1,2-Tetradecan-

diodibzoat;

75

1,3-Propandiol-2-methylendibzoat, 1,3-Propandiol-2-(2-propenyl)dibzoat, 1,3-Propandiol-2-ethyl-1-methyl-2-(2-

propenyl)dibzoat, 1,3-Propandiol-2,2-di-2-propynylidibzoat, 1,4-Butandiol-2,3-dimethylendibzoat, 1,5-Penta-

80

diol-2-ethyliden-3-methyldibzoat, 1,3-Butadien-1,4-diol-dibzoat, 1,3-Pentadien-1,5-diolidibzoat, 1,5-Hexadien-

85

3,4-diolidibzoat, 2,4-Hexadien-1,6-diol-dibzoat, 1,6-Octadien-2,7-diolidibzoat, 2,6-Octadien-1,8-diol-2-(4,8-di-

methy-3,7-nonadienyl)-6-methyldibzoat, 2,6-Octadien-1,8-diol-6-methyl-2-(4,8,12-trimethyl-3,7,11-tridecatrienyl)-

90

dibzoat, 5,7-Octadien-1,4-diol-7-methyldibzoat, 5,7-Octadien-1,4-diol-2,7-dimethyldibzoat, 4,6-Decadien-3,8-



- diol-2,9-dimethyldibenzooat, 2,4-Undecadien-1,6-dioldibenzooat, 2,5-Undecadien-1,4-dioldibenzooat, 5,9-Tetradecadien-2,13-diol-5,10-dimethyldibenzooat, 7,9-Hexadecadien-6,11-dioldibenzooat, 10,12-Docosadien-9,14-dioldibenzooat, 2,8-Decadien-4,6-diyn-1,10-dioldibenzooat, 2,4,8-Decatrien-1,10-dioldibenzooat; 1-Methyl-1,2-ethandiylidibenzooat im Gemisch mit 1,2,3-Propantriol;
- 5 1,1-Ethendioldibenzooat, 1,2-Ethendioldibenzooat, 1-Propen-1,3-dioldibenzooat, 2-Buten-1,4-dioldibenzooat, 3-Buten-1,2-dioldibenzooat, 2-Penten-1,5-dioldibenzooat, 2-Penten-1,5-diol-3-methyldibenzooat, 3-Penten-1,3-diol-4-methyl-2-methyldibenzooat, 3-Hexen-1,6-dioldibenzooat, 5-Hepten-1,4-dioldibenzooat, 6-Hepten-1,3-diol-2-ethyl-6-methyldibenzooat, 3-Octen-1,2-dioldibenzooat, 7-Octen-1,6-dioldibenzooat, 3-Octadecen-1,2-dioldibenzooat, 9-Octadecen-1,18-dioldibenzooat, 10-Eicosen-1,20-dioldibenzooat;
- 10 3-Octen-5-yn-1,8-dioldibenzooat, 5-Dodecen-7-yn-1,12-dioldibenzooat, 2-Butyn-1,4-dioldibenzooat, 4-Pentyn-2,3-dioldibenzooat, 3-Hexyn-2,5-dioldibenzooat, 3-Hexyn-2,5-diol-2,5-dimethyldibenzooat, 4-Octyn-3,6-diol-3,6-diethyldibenzooat, 5-Decyn-4,7-diol-4,7-dipropylidibenzooat, 6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-dibutyl-dibenzooat, 6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-diisopentyl-2, 11-dimethyldibenzooat, 7-Tetradecyn-6,9-diol-6,9-dipentyldibenzooat, 2,4-Hexadien-1,6-dioldibenzooat, 1,7-Octadiyn-4,5-dioldibenzooat, 2,6-Octadiyn-4,5-dioldibenzooat, 3,5-Octadiyn-2,7-diol-2,7-dimethyldibenzooat, 1,9-Decadiyn-1,10-dioldibenzooat, 1,11-Dodecadiyn-1,12-dioldibenzooat, 5,9-Tetradecadiyn-7,8-dioldibenzooat, 10,12-Docosadiyn-1,22-dioldibenzooat, 2,4,6-Octatryin-1,8-dioldibenzooat, 2,4,6,8-Decatetrayn-1,10-dioldibenzooat, 2,4,8,10,14,16-Octadecahexayn-1,18-dioldibenzooat.
- 15 Als Edukte gemäß Formel (IIa) bzw. (IIb) lassen sich beispielhaft nennen:  
Diethylenglykoldibenzooat, Dipropylenglykoldibenzooat, Diisopropylenglykoldibenzooat, Dibutylenglykoldibenzooat, Dipentylenglykoldibenzooat, Dihexylenglykoldibenzooat; Triethylenglykoldibenzooat.

Des weiteren lassen sich alle kommerziell erhältlichen Benzoathandelsprodukte einsetzen, etwa K-flex (Kalama Chem.; beispielsweise die Produkttypen DP, DE und 500) und Benzoflex (Velsicol; beispielsweise die Produkttypen 9-88, 2-45, 50, 2088 und 2160), welche auf der Basis der Rohstoffe Benzoesäure, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Triethylenglykol hergestellt werden.

25 Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt werden.  
Bei den erfindungsgemäß erhaltenen Produkten handelt es sich dabei stets um die entsprechenden Alkylenoldicyclohexanoate oder um Derivate davon oder um ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die folgenden neuen Alkylenoldicyclohexanoate an sich:  
1,4-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandioldibenzooat mit der Chemical Abstracts Registry-Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 19224-27-2;  
30 1,5-Pentandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandioldibenzooat mit der CAS Nr. 6624-73-3; 1,8-Octandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,8-Octandioldibenzooat mit der CAS Nr. 114078-80-7; 1,9-Nonandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,9-Nonandioldibenzooat mit der CAS Nr. 162130-00-9;

35 1,10-Decandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,10-Decandioldibenzooat mit der CAS Nr. 94160-13-1;  
1,12-Dodecandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,12-Dodecandioldibenzooat mit der CAS Nr. 51067-41-5;  
1,20-Eicosandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,20-Eicosandioldibenzooat mit der CAS Nr. 103265-09-4.

40 1,1-Ethandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,1-Ethandioldibenzooat mit der Chemical Abstracts Registry-Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 4991-30-4.  
1,3-Propandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2-methyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 87092-43-1.

45 1,3-Propandiol-2,2-diethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2,2-diethyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 93485-77-9.

1,3-Propandiol-2-methyl-2-propyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2-methyl-2-propyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 102447-89-2.

50 1,3-Propandiol-2-butyl-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2-butyl-2-ethyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 102887-49-0.

1,2-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Butandioldibenzooat mit der CAS Nr. 76486-37-8.

2,3-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandioldibenzooat mit der CAS Nr. 19224-28-3.

2,3-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandioldibenzooat mit der CAS Nr. 5320-92-3;

2,3-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandioldibenzooat mit der CAS Nr. 115182-56-4;

55 2,3-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandioldibenzooat mit der CAS Nr. 83187-49-9;

1,3-Butandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Butandiol-3-methyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 5205-17-4.

1,4-Butandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 95753-86-9.

60 1,4-Butandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 120329-65-9.

1,4-Butandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 120329-64-8.

65 1,4-Butandiol-2-dodecyl-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-dodecyl-3-methyl-dibenzooat mit der CAS Nr. 155558-10-4.

1,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Pentandioldibenzooat mit der CAS Nr. 26903-61-7.

2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzooat mit der CAS Nr. 59694-10-9.

2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzooat mit der CAS Nr. 79487-82-4.



# DE 199 27 979 A 1

2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzat mit der CAS Nr. 79487-81-3.	
2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzat mit der CAS Nr. 79481-60-0.	
2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzat mit der CAS Nr. 79481-48-4.	
1,2-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Pentandiol-3-methyl-dihexanoat mit der CAS Nr. 133128-87-7.	5
1,3-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 68052-23-3.	
1,4-Pentandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Pentandiol-2-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 139494-53-4;	
1,5-Pentandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 111797-93-4.	10
1,5-Pentandiol-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2-ethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 102447-82-5.	
1,5-Pentandiol-2,4-diethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2,4-dimethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 102887-47-8.	15
1,5-Pentandiol-2-ethyl-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2-ethyl-3-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 102475-42-3.	
1,5-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 5674-61-3.	
1,5-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-3-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 2451-87-8.	20
2,3-Pentandiol-4-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 94757-34-3.	
2,3-Pentandiol-4-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 4306-97-2.	25
2,3-Pentandiol-4-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 4265-29-6.	
2,4-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandiol-3-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 146862-96-6.	
2,4-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandiol-3-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 146759-03-7.	30
1,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Hexandioldibenzat mit der CAS Nr. 98936-67-5.	
2,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandioldibenzat mit der CAS Nr. 59674-11-0.	
2,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandioldibenzat mit der CAS Nr. 83187-54-6;	
2,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandioldibenzat mit der CAS Nr. 83187-53-5;	35
1,2-Hexandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Hexandiol-3-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 94954-06-0.	
1,2-Hexandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Hexandiol-3-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 94954-03-7.	
1,2-Hexandiol-3,4,4-trimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Hexandiol-3,4,4-trimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 133128-88-8.	40
1,3-Hexandiol-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Hexandiol-2-ethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 111029-56-2.	
1,3-Hexandiol-2,2-dimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Hexandiol-2,2-dimethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 85708-44-7.	45
1,6-Hexandiol-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,6-Hexandiol-2-ethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 25724-54-3.	
2,5-Hexandiol-2,5-dimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandiol-2,5-dimethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 107109-68-2.	
1,2-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Heptandioldibenzat mit der CAS Nr. 123725-10-0.	50
2,4-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Heptandioldibenzat mit der CAS Nr. 133850-53-0.	
2,4-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Heptandioldibenzat mit der CAS Nr. 133850-52-9.	55
3,4-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 3,4-Heptandioldibenzat mit der CAS Nr. 123725-09-7.	
2,4-Heptandiol-6-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Heptandiol-6-methyl-dibenzat mit der CAS Nr. 160481-99-2.	
1,2-Octandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Octandioldibenzat mit der CAS Nr. 1170-75-8.	60
1,2-Decandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Decandioldibenzat mit der CAS Nr. 1174-26-1.	
1,10-Decandiol-2,2,9,9-tetramethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,10-Decandiol-2,2,9,9-tetramethyl-dibenzat mit der CAS Nr. 35449-41-3.	
2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzat mit der CAS Nr. 180979-83-3.	65
2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzat mit der CAS Nr. 180979-82-2.	
2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzat mit der CAS Nr.	



# DE 199 27 979 A 1

- 180795-01-1.  
2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzooat mit der CAS Nr. 180795-00-0.
- 5 1,2-Tetradecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Tetradecandiol-dibenzooat mit der CAS Nr. 212205-77-1.  
Gemisch aus 1,2-Ethandiol-dicyclohexanoat und Dipropylenglykoldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung des Gemischs aus 1,2-Ethandiol-dibenzooat und Dipropylenglykoldibenzooat mit der CAS Nr. 160678-81-9.  
Gemisch aus 1,2-Propandiol-dicyclohexanoat und Diethylenglykoldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung des Gemischs aus 1,2-Propandiol-dibenzooat und Diethylenglykoldibenzooat mit der CAS Nr. 207298-10-0.
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren auch die neuen Dicyclohexanoate, die durch Hydrierung der in Tabelle 2 aufgelisteten Verbindungen, deren zentrale Alkylengruppe eine oder mehrere Mehrfachbindungen enthält, entstehen. Hierbei betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die vollständig hydrierten, d. h. gesättigten Hydrierungsprodukte.  
Im einzelnen betrifft die vorliegende Erfindung somit die Dicyclohexanoate, die mittels Hydrierung der folgenden Verbindungen erhältlich sind:
- 15 1,3-Propandiol-2-methylendibenzooat (CAS Nr. 39185-03-0),  
1,3-Propandiol-2-(2-propenyl)dibenzooat (CAS Nr. 155100-78-0),  
1,3-Propandiol-2-ethyl-1-methyl-2-(2-propenyl)dibenzooat (CAS Nr. 122799-63-7),  
1,3-Propandiol-2,2-di-2-propynyl-dibenzooat (CAS Nr. 200436-92-6),  
20 1,4-Butandiol-2,3-dimethylen-dibenzooat (CAS Nr. 33013-92-2),  
1,5-Pentandiol-2-ethylidene-3-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 112551-24-3),  
1,3-Butadien-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 198715-76-3),  
1,3-Pentadien-1,5-diol-dibenzooat (CAS Nr. 114155-60-1),  
1,5-Hexadien-3,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 130282-82-5),  
25 2,4-Hexadien-1,6-diol-dibenzooat (CAS Nr. 63521-02-8),  
1,7-Octadien-2,7-diol-dibenzooat (CAS Nr. 153044-60-1),  
2,6-Octadien-1,8-diol-2-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-6-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 64218-07-1),  
2,6-Octadien-1,8-diol-2-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-6-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 64218-08-2),  
2,6-Octadien-1,8-diol-6-methyl-2-(4,8,12-trimethyl-3,7,11-tridecatrienyl)-dibenzooat (CAS Nr. 64429-56-7),  
30 5,7-Octadien-1,4-diol-7-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 105676-87-7),  
5,7-Octadien-1,4-diol-7-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 105676-85-5),  
5,7-Octadien-1,4-diol-2,7-dimethyl-dibenzooat (CAS Nr. 105676-84-4),  
5,7-Octadien-1,4-diol-2,7-dimethyl-dibenzooat (CAS Nr. 105676-83-3),  
4,6-Decadien-3,8-diol-2,9-dimethyl-dibenzooat (CAS Nr. 192444-27-2),  
35 2,4-Undecadien-1,6-diol-dibenzooat (CAS Nr. 153075-91-3),  
2,5-Undecadien-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 153075-89-9),  
5,9-Tetradecadien-2,13-diol-5,10-dimethyl-dibenzooat (CAS Nr. 128243-72-1),  
7,9-Hexadecadien-6,11-diol-dibenzooat (CAS Nr. 192444-20-5),  
10,12-Docosadien-9,14-diol-dibenzooat (CAS Nr. 192444-30-7),  
40 2,8-Decadien-4,6-diyne-1,10-diol-dibenzooat (CAS Nr. 88457-56-1),  
2,4,8-Decatrien-1,10-diol-dibenzooat (CAS Nr. 156564-25-9),  
1,1-Ethendiol-dibenzooat (CAS Nr. 144168-20-7),  
1,2-Ethendiol-dibenzooat (CAS Nr. 14759-81-0),  
1,2-Ethendiol-dibenzooat (CAS Nr. 14759-82-1),  
45 1-Propen-1,3-diol-dibenzooat (CAS Nr. 99018-43-6),  
1-Propen-1,3-diol-dibenzooat (CAS Nr. 99018-42-5),  
2-Buten-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 1576-92-7),  
2-Buten-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 55759-12-1),  
2-Buten-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 64991-07-7),  
50 3-Buten-1,2-diol-dibenzooat (CAS Nr. 73318-93-1),  
2-Penten-1,5-diol-dibenzooat (CAS Nr. 40418-48-2),  
2-Penten-1,5-dioldibenzooat (CAS Nr. 40418-47-1),  
2-Penten-1,5-diol-3-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 52089-28-8),  
3-Penten-1,3-diol-4-methyl-2-methylen-dibenzooat (CAS Nr. 65640-75-7),  
55 3-Hexen-1,6-diol-dibenzooat (CAS Nr. 193354-06-2),  
5-Hepten-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 105676-82-2),  
6-Hepten-1,3-diol-2-ethyl-6-methyl-dibenzooat (CAS Nr. 200928-96-7),  
7-Octen-1,6-diol-dibenzooat (CAS Nr. 158991-68-5),  
3-Octen-1,2-diol-dibenzooat (CAS Nr. 138851-08-8),  
60 3-Octadecen-1,2-diol-dibenzooat (CAS Nr. 111394-78-6),  
3-Octadecen-1,2-diol-dibenzooat (CAS Nr. 112025-51-1),  
9-Octadecen-1,18-diol-dibenzooat (CAS Nr. 215167-72-9),  
10-Eicosen-1,20-diol-dibenzooat (CAS Nr. 96042-21-6),  
3-Octen-5-yn-1,8-diol-dibenzooat (CAS Nr. 216064-30-1),  
65 5-Dodecen-7-yn-1,12-diol-dibenzooat (CAS Nr. 216064-31-2),  
2-Butyn-1,4-diol-dibenzooat (CAS Nr. 54339-95-6),  
4-Pentyn-2,3-diol-dibenzooat (CAS Nr. 19721-75-6),  
4-Pentyn-2,3-diol-dibenzooat (CAS Nr. 19721-76-7),



3-Hexyn-2,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 65640-73-5),	
3-Hexyn-2,5-diol-2,5-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 10596-74-4),	
4-Octyn-3,6-diol-3,6-diethyl-dibenzoat (CAS Nr. 10596-76-6),	
5-Decyn-4,7-diol-4,7-dipropyl-dibenzoat (CAS Nr. 10596-78-8),	5
6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-dibutyl-dibenzoat (CAS Nr. 10588-79-1),	
6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-diisopentyl-2,11-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 10562-65-9),	
7-Tetradecyn-6,9-diol-6,9-dipentyl-dibenzoat (CAS Nr. 10562-64-8),	
2,4-Hexadiyn-1,6-diol-dibenzoat (CAS Nr. 24996-65-4),	
1,7-Octadiyn-4,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 28227-45-4),	
1,7-Octadiyn-4,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 28227-43-2),	10
2,6-Octadiyn-4,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 95025-91-5),	
3,5-Octadiyn-2,7-diol-2,7-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 63389-97-9),	
1,9-Decadiyn-1,10-diol-dibenzoat (CAS Nr. 149471-44-3),	
1,11-Dodecadyn-1,12-diol-dibenzoat (CAS Nr. 149471-58-9),	
5,9-Tetradecadiyn-7,8-diol-dibenzoat (CAS Nr. 103097-39-8),	15
10,12-Docosadiyn-1,22-diol-dibenzoat (CAS Nr. 81720-69-6),	
2,4,6-Octatriyn-1,8-diol-dibenzoat (CAS Nr. 50843-27-1),	
2,4,6,8-Decatetrayn-1,10-diol-dibenzoat (CAS Nr. 53394-80-2),	
2,4,8,10-Dodecatetrayn-1,12-diol-dibenzoat (CAS Nr. 62516-36-3),	
2,4,8,10,14,16-Octadecahexayn-1,18-diol-dibenzoat (CAS Nr. 62516-38-5);	20
1-Methyl-1,2-ethandiylbenzoat im Gemisch mit 1,2,3-Propantriol (CAS Nr. 37207-82-2).	

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Alkylendioldicyclohexanoaten oder Derivaten davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, insbesondere der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkylendioldicyclohexanoate oder Derivaten davon oder Gemischen von zwei oder mehr davon, als Weichmacher in Kunststoffen.

Weiter bevorzugt werden die oben explizit aufgeführten neuen Alkylendioldicyclohexanoate, die durch Hydrierung der entsprechenden Alkylendioldibenzoate und Derivate davon erhältlich sind.

Verglichen mit den bislang hauptsächlich als Weichmacher verwendeten Phthalsäurederivate weisen die erfindungsgemäß verwendeten Alkylendioldicyclohexanoate oder Derivate davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon eine niedrigere Lösetemperatur auf. Infolgedessen zeigen sie ein verbessertes Gelierverhalten, insbesondere bei der Herstellung von PVC.

Darüber hinaus legen neue toxikologische Befunde nahe, daß die erfindungsgemäßen Alkylendioldicyclohexanoate und Derivate davon insbesondere im Vergleich mit den bisher sehr häufig als Weichmacher verwendeten Phthalaten und Phthalsäurederivaten nicht nur im Hinblick auf physikalische und stoffliche Eigenschaften, sondern darüber hinaus auch in toxikologischer Hinsicht als günstig zu bewerten sein könnten.

Die eingangs erwähnte, im Zusammenhang mit Phthalaten beobachtete Entstehung von Lebertumoren in Nagern scheint über den Peroxisomenproliferator-aktivierten Rezeptor- $\alpha$  (PPAR $\alpha$ ; peroxisome proliferator-activated receptor- $\alpha$ ) vermittelt zu werden. Die diesem Mechanismus zugrunde liegende Peroxisomenproliferation läßt sich mittels verschiedener Indikatoren, unter anderem anhand eines deutlichen Anstiegs des absoluten bzw. relativen Lebergewichtes sowie anhand eines Anstiegs bestimmter Enzymaktivitäten, etwa der spezifischen Aktivität der cyanidinsensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase (Pal-CoA Oxidase), nachweisen.

Es ist davon auszugehen, daß die erfindungsgemäßen Alkylendioldicyclohexanoate und Derivate davon im Gegensatz zu verschiedenen herkömmlichen Weichmachern, insbesondere Phthalaten oder Phthalsäurederivaten, keine biologisch signifikante Peroxisomenproliferation bedingen und somit nicht nur im Hinblick auf ihre physikalischen und stofflichen Eigenschaften für eine Verwendung als Weichmacher geeignet sind, sondern auch in toxikologischer Hinsicht als günstig im Vergleich mit herkömmlichen Weichmachern zu bewerten sind.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt eine Verbindung insbesondere dann als toxikologisch günstig, wenn im Tierversuch mit Nagern, die über eine Dauer von mindestens 14 Tagen täglich eine orale Dosis von 1000 mg/kg Körpergewicht dieser Verbindung per Schlundsonde erhalten haben, im Vergleich mit den entsprechenden unbehandelten Kontrolltieren weder ein statistisch signifikanter Anstieg des absoluten Lebergewichts oder des relativen Lebergewichts, d. h. des auf das Gesamtkörpergewicht bezogenen Lebergewichts, noch ein toxikologisch relevanter Anstieg der spezifischen Enzymaktivität der cyanid-insensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase festgestellt wird.

Ein statistisch signifikanter Anstieg des absoluten oder relativen Lebergewichts liegt z. B. bei Ratten üblicherweise dann vor, wenn ein Anstieg des absoluten oder relativen Lebergewichts eines Versuchstieres, das über die Dauer von mindestens 14 Tagen täglich eine orale Dosis von 1000 mg Prüfsubstanz/kg Körpergewicht per Schlundsonde erhalten hat, festgestellt wird, der mehr als 10% über dem Anstieg des absoluten oder relativen Lebergewichts eines entsprechenden unbehandelten Kontrolltieres liegt.

Ein statistisch signifikanter Anstieg des absoluten oder relativen Lebergewichts im Sinne der vorliegenden Erfindung liegt insbesondere dann vor, wenn der statistische Anstieg des absoluten oder relativen Lebergewichts des Versuchstieres gegenüber dem des unbehandelten Kontrolltieres von mehr als 10% mittels des Dunnett-Tests bestimmt wurde (Dunnett, C.W. (1955), A multiple comparison procedure for comparing several treatments with a control, J. Am. Stat. Assoc. 50, 1096–1121; Dunnett, C.W. (1964), New tables for multiple comparisons with a control, Biometrics, 20, 482–491).

Ein toxikologisch relevanter Anstieg der spezifischen Aktivität der cyanidinsensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase liegt dann vor, wenn die spezifische Aktivität der cyanid-insensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase, die im Leberhomogenat eines Versuchstieres gemessen wurde, welches über die Dauer von mindestens 14 Tagen täglich eine orale Dosis von 1000 mg Prüfsubstanz/kg Körpergewicht per Schlundsonde erhalten hat, mehr als doppelt so hoch ist wie die im Leberhomogenat eines unbehandelten Kontrolltieres bestimmte spezifische Aktivität der cyanid-insensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase.

Üblicherweise wird die spezifische Aktivität [mU/mg Protein] der cyanidinsensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase nach



# DE 199 27 979 A 1

Lazarow (1981), Enzymology 72, 315–319, bestimmt, wobei die Bestimmung der Proteinmenge im Leberhomogenat routinemäßig nach dem Fachmann wohlbekannten Proteinbestimmungsmethoden, etwa der Lowry-Methode, durchgeführt wird.

5 Darüber hinaus ist bei den erfundungsgemäßen Alkylendioldicyclohexanoaten und Derivaten davon zu erwarten, daß auch in bezug auf reproduktionstoxikologische Parameter relevante Verbesserungen gegenüber herkömmlichen Weichmachern, insbesondere den sehr häufig zu diesem Zweck verwendeten Phthalaten und Phthalsäurederivaten, erreicht werden.

10 Demzufolge betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung eines Alkylendioldicyclohexanoats oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, welches im Tierversuch mit Nagern bei einer täglichen oralen Dosierung von 1000 mg/kg Körpergewicht des entsprechenden Alkylendioldicyclohexanoats oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon per Schlundsonde über die Dauer von mindestens 14 Tagen im Vergleich zu unbehandelten Kontrolltieren weder zu einem signifikanten Anstieg des Lebergewichtes nach der Behandlung noch zu einer Verdoppelung der im Leberhomogenat gemessenen spezifischen Aktivität der cyanid-insensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase führt, als Weichmacher zur Herstellung toxikologisch günstig zu bewertender Kunststoffe.

15 15 Im folgenden soll nunmehr das erfundungsgemäße Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

## BEISPIELE

20

### Beispiel 1

#### Herstellungsbeispiel

Ein meso-/makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 4 mm-Extrudaten, der eine BET Oberfläche von 25 238 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,45 ml/g besaß, wurde mit einer wäfigren Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% aufwies, getränkt. 0,15 ml/g (ungefähr 33% des Gesamtvolumens) der Poren des Trägers besaßen einen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 0,30 ml/g (ungefähr 67% des Gesamt Porenvolumens) der Poren des Trägers wiesen einen Poredurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm auf. Das während des Tränkens vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

30 Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstrom aktiviert (reduziert). Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,05 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

### Beispiel 2

35

#### Hydrierung von Diethylenglykoldibenzooat

In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 40 g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 732 g (2,33 mol) Diethylenglykoldibenzooat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 140°C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz des Diethylenglykoldibenzooats betrug 100%. Die Ausbeute an Diethylenglykoldicyclohexanoat lag bei 98,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Diethylenglykoldibenzooats.

45

### Beispiel 3

#### Hydrierung von Dipropylenglykoldibenzooat

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 50 677 g (1,98 mol) Dipropylenglykoldibenzooat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 100 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h). Anschließend wurde der Reaktor entspannt. Der Umsatz an Dipropylenglykoldibenzooat betrug 100%. Die Ausbeute an Dipropylenglykoldicyclohexanoat lag bei 98%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Dipropylenglykoldibenzooats.

55

### Beispiel 4

#### Hydrierung von 1,2-Butandioldibenzooat

60 In einem 0,3 l-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 150 g (0,5 mol) 1,2-Butandioldibenzooat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 140°C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4,5 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an 1,2-Butandioldibenzooat betrug 100%. Die Ausbeute an 1,2-Butandioldicyclohexanoat lag bei 97%, bezogen auf die eingesetzte Menge an 1,2-Butandioldibenzooat.



## DE 199 27 979 A 1

Tabelle 1

Beispiele für Alkylendioldibenzoate gemäß Formel (I), die eine gesättigte zentrale Alkylengruppe aufweisen

Edukt	CAS Nr.	
1,4-Butandioldibenzoat	19224-27-2	5
1,5-Pentandioldibenzoat	6624-73-3	
1,8-Octandioldibenzoat	114078-80-7	10
1,9-Nonandioldibenzoat	162130-00-9	
1,10-Decandioldibenzoat	94160-13-1	
1,12-Dodecandioldibenzoat	51067-41-5	
1,20-Eicosandioldibenzoat	103265-09-4	15
1,1-Ethandioldibenzoat	4991-30-4	
1,3-Propandiol-2,2-diethyl-dibenzoat	93485-77-9	
1,3-Propandiol-2-methyl-dibenzoat	87092-43-1	
1,3-Propandiol-2-methyl-2-propyl-dibenzoat	102447-89-2	20
1,3-Propandiol-2-butyl-2-ethyl-dibenzoat	102887-49-0	
1,2-Butandioldibenzoat	76486-37-8	
2,3-Butandioldibenzoat	83187-49-9 19224-28-3 5320-92-3 115182-56-4	25
1,3-Butandiol-3-methyl-dibenzoat	5205-17-4	
1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzoat	120329-65-9 95753-86-9 120329-64-8	30
1,4-Butandiol-2-dodecyl-3-methyl-dibenzoat	155558-10-4	
1,4-Pentandioldibenzoat	26903-61-7	
2,4-Pentandioldibenzoat	59694-10-9 79487-82-4 79487-81-3 79481-60-0 79481-48-4	35
1,3-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dibenzoat	68052-23-3	40
1,3-Pentandiol-3-methyl-dibenzoat	133128-87-7	
1,4-Pentandiol-2-methyl-dibenzoat	139494-53-4	
1,5-Pentandiol-2-methyl-dibenzoat	111797-93-4	45
1,5-Pentandiol-2-ethyl-dibenzoat	102447-82-5	
1,5-Pentandiol-2,4-dimethyl-dibenzoat	102887-47-8	
1,5-Pentandiol-2-ethyl-3-methyl-dibenzoat	102475-42-3	
1,5-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dibenzoat	5674-61-3	50
1,5-Pentandiol-3-methyl-dibenzoat	2451-87-8	
2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzoat	94757-34-3 4306-97-2 4265-29-6	55
2,4-Pentandiol-3-methyl-dibenzoat	146862-96-6 146759-03-7	
1,5-Hexandiol-dibenzoat	98936-67-5	
2,5-Hexandioldibenzoat	59674-11-0	60

65



## DE 199 27 979 A 1

		83187-54-6 83187-53-5
5	1,2-Hexandiol-3-methyl-dibenzoat	94954-06-0 94954-03-7
	1,2-Hexandiol-3,4,4-trimethyldibenzoat	133128-88-8
	1,3-Hexandiol-2-ethyl-dibenzoat	111029-56-2
10	1,3-Hexandiol-2,2-dimethyl-dibenzoat	85708-44-7
	1,6-Hexandiol-2-ethyl-dibenzoat	25724-54-3
	2,5-Hexandiol-2,5-dimethyl-dibenzoat	107109-68-2
	1,2-Heptandiol-dibenzoat	123725-10-0
15	2,4-Heptandiol-dibenzoat	133850-53-0 133850-52-9
	3,4-Heptandioldibenzoat	123725-09-7
	2,4-Heptandiol-6-methyl-dibenzoat	160481-99-2
20	1,2-Octandioldibenzoat	1170-75-8
	1,2-Decandioldibenzoat	1174-26-1
	1,10-Decandiol-2,2,9,9-tetramethyl-dibenzoat	35449-41-3
25	2,11-Dodecandiol-dibenzoat	180979-83-3 180979-82-2 180795-01-1 180795-00-0
	1,2-Tetradecandioldibenzoat	212205-77-1
30	<b>Eduktgemische</b>	<b>CAS Nr.</b>
	1,2-Ethandioldibenzoat mit Dipropylenglykoldibenzoat	160678-81-9
	1,2-Propandioldibenzoat mit Diethylenglykoldibenzoat	207298-10-0

35

40

45

50

55

60

65



## DE 199 27 979 A 1

Tabelle 2

Beispiele für Alkylendioldibenzoate gemäß Formel (I), deren zentrale Alkylengruppe eine oder mehrere Mehrfachbindungen aufweist

Edukt	CAS Nr.	
1,3-Propandiol-2-methylen-dibenzoat	39185-03-0	5
1,3-Propandiol-2-(2-propenyl)-dibenzoat	155100-78-0	
1,3-Propandiol-2-ethyl-1-methyl-2-(2-propenyl)-dibenzoat	122799-63-7	10
1,3-Propandiol-2,2-di-2-propynyl-dibenzoat	200436-92-6	
1,4-Butandiol-2,3-dimethylen-dibenzoat	33013-92-2	
1,5-Pentandiol-2-ethyliden-3-methyl-dibenzoat	112551-24-3	
1,3-Butadien-1,4-diol-dibenzoat	198715-76-3	15
1,3-Pentadien-1,5-diol-dibenzoat	114155-60-1	
1,5-Hexadien-3,4-diol-dibenzoat	130282-82-5	
2,4-Hexadien-1,6-diol-dibenzoat	63521-02-8	
1,6-Octadien-2,7-diol-dibenzoat	153044-60-1	20
2,6-Octadien-1,8-diol-2-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-6-methyl-dibenzoat	64218-07-1 64218-08-2	
2,6-Octadien-1,8-diol-6-methyl-2-(4,8,12-trimethyl-3,7,11-tridecatrienyl)-dibenzoat	64429-56-7	25
5,7-Octadien-1,4-diol-7-methyl-dibenzoat	105676-87-7 105676-85-5	
5,7-Octadien-1,4-diol-2,7-dimethyl-dibenzoat	105676-84-4 105676-83-3	30
4,6-Decadien-3,8-diol-2,9-dimethyl-dibenzoat	192444-27-2	
2,4-Undecadien-1,6-diol-dibenzoat	153075-91-3	
2,5-Undecadien-1,4-diol-dibenzoat	153075-89-9	
5,9-Tetradecadien-2,13-diol-5,10-dimethyl-dibenzoat	128243-72-1	35
7,9-Hexadecadien-6,11-diol-dibenzoat	192444-20-5	
10,12-Docosadien-9,14-diol-dibenzoat	192444-30-7	
2,8-Decadien-4,6-diyn-1,10-diol-dibenzoat	88457-56-1	
2,4,8-Decatrien-1,10-diol-dibenzoat	156564-25-9	40
1,1-Ethendiol-dibenzoat	144168-20-7	
1,2-Ethendiol-dibenzoat	14759-81-0 14759-82-1	45
1-Propen-1,3-diol-dibenzoat	99018-43-6 99018-42-5	
2-Buten-1,4-diol-dibenzoat	1576-92-7 55759-12-1 64991-07-7	50
3-Buten-1,2-diol-dibenzoat	73318-93-1	
2-Penten-1,5-diol-dibenzoat	40418-48-2 40418-47-1	
2-Penten-1,5-diol-3-methyl-dibenzoat	52089-28-8	55
3-Penten-1,3-diol-4-methyl-2-methylen-dibenzoat	65640-75-7	
3-Hexen-1,6-diol-dibenzoat	193354-06-2	
5-Hepten-1,4-diol-dibenzoat	105676-82-2	
6-Hepten-1,3-diol-2-ethyl-6-methyl-dibenzoat	200928-96-7	60
7-Octen-1,6-diol-dibenzoat	158991-68-5	

65



	3-Octen-1,2-diol-dibenoat	138851-08-8
	3-Octadecen-1,2-diol-dibenoat	111394-78-6
		112025-51-1
5	9-Octadecen-1,18-diol-dibenoat	215167-72-9
	10-Eicosen-1,20-diol-dibenoat	96042-21-6
	3-Octen-5-yn-1,8-diol-dibenoat	216064-30-1
10	5-Dodecen-7-yn-1,12-diol-dibenoat	216064-31-2
	2-Butyn-1,4-diol-dibenoat	54339-95-6
	4-Pentyn-2,3-diol-dibenoat	19721-75-6 19721-76-7
15	3-Hexyn-2,5-diol-dibenoat	65640-73-5
	3-Hexyn-2,5-diol-2,5-dimethyl-dibenoat	10596-74-4
	4-Octyn-3,6-diol-3,6-diethyl-dibenoat	10596-76-6
	5-Decyn-4,7-diol-4,7-dipropyl-dibenoat	10596-78-8
20	6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-dibutyl-dibenoat	10588-79-1
	6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-diisopentyl-2,11-dimethyl-dibenoat	10562-65-9
	7-Tetradecyn-6,9-diol-6,9-dipentyl-dibenoat	10562-64-8
	2,4-Hexadiyn-1,6-diol-dibenoat	24996-65-4
25	1,7-Octadiyn-4,5-diol-dibenoat	28227-45-4 28227-43-2
	2,6-Octadiyn-4,5-diol-dibenoat	95025-91-5
	3,5-Octadiyn-2,7-diol-2,7-dimethyl-dibenoat	63389-97-9
30	1,9-Decadiyn-1,10-diol-dibenoat	149471-44-3
	1,11-Dodecadiyn-1,12-diol-dibenoat	149471-58-9
	5,9-Tetradecadiyn-7,8-diol-dibenoat	103097-39-8
	10,12-Docosadiyn-1,22-diol-dibenoat	81720-69-6
35	2,4,6-Octatriyn-1,8-diol-dibenoat	50843-27-1
	2,4,6,8-Decatetrayn-1,10-diol-dibenoat	53394-80-2
	2,4,8,10-Dodecatetrayn-1,12-diol-dibenoat	62516-36-3
40	2,4,8,10,14,16-Octadecahexayn-1,18-diol-dibenoat	62516-38-5
	<b>Eduktgemische</b>	<b>CAS Nr.</b>
	1-Methyl-1,2-ethandiylbibenzoat im Gemisch mit 1,2,3-Propantriol	37207-82-2

45

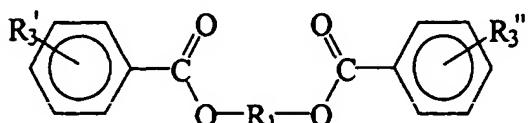
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung eines Alkyldioldibenzoats oder eines Derivats davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen des Alkyldioldibenzoats oder des Derivats davon oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Makroporen aufweist.
- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET Oberfläche von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator, beträgt.
- 55 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile Porenvolumina zu 100% addiert.
- 60 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von min-



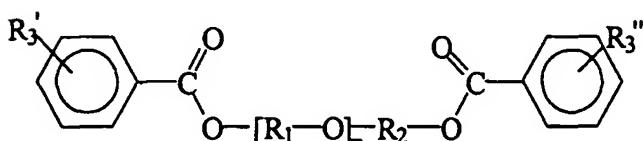
destens  $0,1 \mu\text{m}$ , und eine BET Oberfläche von höchstens  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyldioldibenzoat eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), (IIa) oder (IIb) ist:



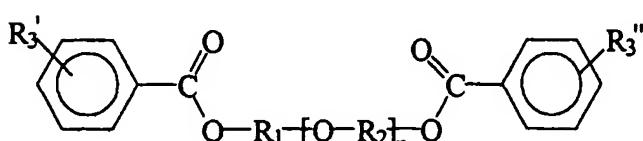
(I),

5



(IIa),

15



(IIb),

25

mit

$R_1$  = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest

$R_2$  = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest,

$R_3'$ ,  $R_3''$  = voneinander unabhängig H, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, Alkoxy, Halogen,  $n = 1-10$ , bevorzugt 1-5, besonders bevorzugt 1-3.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.

35

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.

40

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung kontinuierlich durchgeführt wird.

9. 1,4-Butandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandioldibenzoat mit der Chemical Abstracts Registry Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 19224-27-2;

45

1,5-Pentandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 6624-73-3;

1,8-Octandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,8-Octandioldibenzoat mit der CAS Nr. 114078-80-7;

1,9-Nonandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,9-Nonandioldibenzoat mit der CAS Nr. 162130-00-9;

50

1,10-Decandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,10-Decandioldibenzoat mit der CAS Nr. 94160-13-1;

1,12-Dodecandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,12-Dodecandioldibenzoat mit der CAS Nr. 51067-41-5;

45

1,20-Eicosandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,20-Eicosandioldibenzoat mit der CAS Nr. 103265-09-4;

55

1,1-Ethandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,1-Ethandioldibenzoat mit der Chemical Abstracts Registry-Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 4991-30-4;

1,2-Propandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Propandioldibenzoat mit der CAS Nr. 19224-26-1;

60

1,2-Propandioldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von Propandioldibenzoat mit der CAS Nr. 40229-68-1;

1,3-Propandiol-2,2-diethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2,2-diethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 93485-77-9.

65

1,3-Propandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 87092-43-1;

1,3-Propandiol-2-methyl-2-propyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2-methyl-2-propyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 102447-89-2;

1,3-Propandiol-2-butyl-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Propandiol-2-butyl-2-ethyl-



# DE 199 27 979 A 1

dibenzoat mit der CAS Nr 102887-49-0;  
1,2-Butandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Butandioldibenzoat mit der CAS Nr. 76486-37-8;  
5 2,3-Butandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandiol-dibenzoat mit der CAS Nr 19224-28-3;  
2,3-Butandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 5320-92-3;  
10 2,3-Butandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 115182-56-4;  
2,3-Butandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Butandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 83187-49-9;  
15 1,3-Butandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Butandiol-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 5205-17-4;  
1,4-Butandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 95753-86-9;  
1,4-Butandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 120329-65-9;  
20 1,4-Butandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 120329-64-8.  
1,4-Butandiol-2-dodecyl-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Butandiol-2-dodecyl-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 155558-10-4.  
1,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 26903-61-7;  
25 2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 59694-10-9;  
2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 79487-82-4.  
2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 79487-81-3.  
30 2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 79481-60-0.  
2,4-Pentandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandioldibenzoat mit der CAS Nr. 79481-48-4.  
1,2-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Pentandiol-3-methyl-dihexanoat mit der CAS Nr. 133128-87-7.  
35 1,3-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 68052-23-3;  
1,4-Pentandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,4-Pentandiol-2-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 139494-53-4;  
40 1,5-Pentandiol-2-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 111797-93-4;  
1,5-Pentandiol-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2-ethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 102447-82-5;  
1,5-Pentandiol-2,4-diethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2,4-dimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr 102887-47-8;  
45 1,5-Pentandiol-2-ethyl-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2-ethyl-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 102475-42-3;  
1,5-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-2,2,4-trimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 5674-61-3.  
50 1,5-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Pentandiol-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 2451-87-8;  
2,3-Pentandiol-4-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 94757-34-3;  
55 2,3-Pentandiol-4-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr 4306-97-2.  
2,3-Pentandiol-4-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,3-Pentandiol-4-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 4265-29-6.  
2,4-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandiol-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 146862-96-6;  
60 2,4-Pentandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Pentandiol-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 146759-03-7.  
1,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,5-Hexandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 98936-67-5;  
65 2,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 59674-11-0;  
2,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 83187-54-6;  
2,5-Hexandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 83187-



# DE 199 27 979 A 1

- 53-5;  
 1,2-Hexandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Hexandiol-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 94954-06-0.  
 1,2-Hexandiol-3-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Hexandiol-3-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 94954-03-7.  
 1,2-Hexandiol-3,4,4-trimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Hexandiol-3,4,4-trimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 133128-88-8.  
 1,3-Hexandiol-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Hexandiol-2-ethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 111029-56-2;  
 1,3-Hexandiol-2,2-dimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,3-Hexandiol-2,2-dimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 85708-44-7.  
 1,6-Hexandiol-2-ethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,6-Hexandiol-2-ethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 25724-54-3;  
 2,5-Hexandiol-2,5-dimethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,5-Hexandiol-2,5-dimethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 107109-68-2;  
 1,2-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Heptandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 123725-10-0.  
 2,4-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Heptandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 133850-53-0.  
 2,4-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Heptandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 133850-52-9.  
 3,4-Heptandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 3,4-Heptandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 123725-09-7;  
 2,4-Heptandiol-6-methyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,4-Heptandiol-6-methyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 160481-99-2.  
 1,2-Octandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Octandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 1170-75-8;  
 1,2-Decandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Decandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 1174-26-1;  
 1,10-Decandiol-2,2,9,9-tetramethyl-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,10-Decandiol-2,2,9,9-tetra-  
 ramethyl-dibenzoat mit der CAS Nr. 35449-41-3; 30  
 2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 180979-83-3.  
 2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 180979-82-2. 35  
 2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 180795-01-1.  
 2,11-Dodecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 2,11-Dodecandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 180795-00-0.  
 1,2-Tetradecandiol-dicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung von 1,2-Tetradecandiol-dibenzoat mit der CAS Nr. 212205-77-1; 40  
 Gemisch aus 1,2-Ethandiol-dicyclohexanoat mit Dipropylenglykoldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung des  
 Gemischs aus 1,2-Ethandiol-dibenzoat mit Dipropylenglykoldibenzoat mit der CAS Nr. 160678-81-9;  
 Gemisch aus 1,2-Propandiol-dicyclohexanoat mit Diethylenglykoldicyclohexanoat, erhältlich durch Hydrierung  
 des Gemischs aus 1,2-Propandiol-dibenzoat mit Diethylenglykoldibenzoat mit der CAS Nr. 207298-10-0. 45  
 10. Dicyclohexanoat, erhältlich mittels Hydrierung einer der folgenden Verbindungen:  
 1,3-Propandiol-2-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 39185-03-0),  
 1,3-Propandiol-2-(2-propenyl)-dibenzoat (CAS Nr. 155100-78-0),  
 1,3-Propandiol-2-ethyl-1-methyl-2-(2-propenyl)-dibenzoat (CAS Nr. 122799-63-7),  
 1,3-Propandiol-2,2-di-2-propynyl-dibenzoat (CAS Nr. 200436-92-6); 50  
 1,4-Butandiol-2,3-dimethylen-dibenzoat (CAS Nr. 33013-92-2),  
 1,5-Pentandiol-2-ethylidene-3-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 112551-24-3),  
 1,3-Butadien-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 198715-76-3),  
 1,3-Pentadien-1,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 114155-60-1),  
 1,5-Hexadien-3,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 130282-82-5); 55  
 2,4-Hexadien-1,6-diol-dibenzoat (CAS Nr. 63521-02-8),  
 1,7-Octadien-2,7-diol-dibenzoat (CAS Nr. 153044-60-1),  
 2,6-Octadien-1,8-diol-2-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-6-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 64218-07-1),  
 2,6-Octadien-1,8-diol-2-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-6-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 64218-08-2),  
 2,6-Octadien-1,8-diol-6-methyl-2-(4,8,12-trimethyl-3,7,11-tridecatri enyl)-dibenzoat (CAS Nr. 64429-56-7); 60  
 5,7-Octadien-1,4-diol-7-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 105676-87-7),  
 5,7-Octadien-1,4-diol-7-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 105676-85-5),  
 5,7-Octadien-1,4-diol-2,7-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 105676-84-4),  
 5,7-Octadien-1,4-diol-2,7-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 105676-83-3),  
 4,6-Decadien-3,8-diol-2,9-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 192444-27-2); 65  
 2,4-Undecadien-1,6-diol-dibenzoat (CAS Nr. 153075-91-3),  
 2,5-Undecadien-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 153075-89-9),  
 5,9-Tetradecadien-2,13-diol-5,10-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 128243-72-1),



# DE 199 27 979 A 1

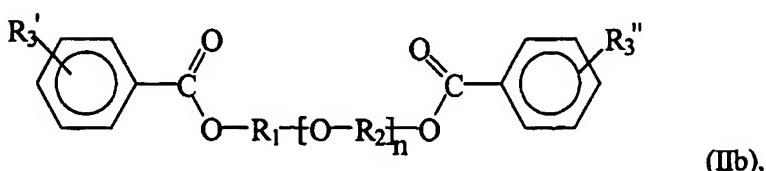
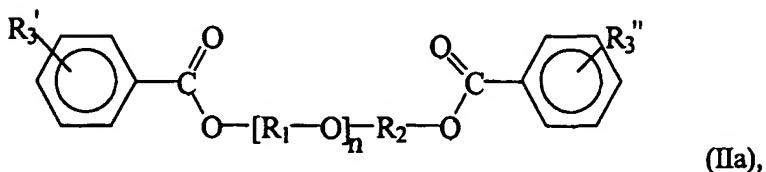
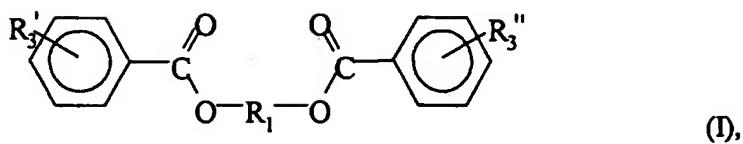
7,9-Hexadecadien-6,11-diol-dibenzoat (CAS Nr. 192444-20-5),  
10,12-Docosadien-9,14-diol-dibenzoat (CAS Nr. 192444-30-7),  
2,8-Decadien-4,6-diyn-1,10-diol-dibenzoat (CAS Nr. 88457-56-1),  
2,4,8-Decatrien-1,10-diol-dibenzoat (CAS Nr. 156564-25-9),  
5 1,1-Ethendiol-dibenzoat (CAS Nr. 144168-20-7),  
1,2-Ethendiol-dibenzoat (CAS Nr. 14759-81-0),  
1,2-Ethendiol-dibenzoat (CAS Nr. 14759-82-1),  
1-Propen-1,3-diol-dibenzoat (CAS Nr. 99018-43-6),  
1-Propen-1,3-diol-dibenzoat (CAS Nr. 99018-42-5),  
10 2-Buten-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 1576-92-7),  
2-Buten-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 55759-12-1)  
2-Buten-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 64991-07-7),  
3-Buten-1,2-diol-dibenzoat (CAS Nr. 73318-93-1),  
2-Penten-1,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 40418-48-2),  
15 2-Penten-1,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 40418-47-1),  
2-Penten-1,5-diol-3-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 52089-28-8),  
3-Penten-1,3-diol-4-methyl-2-methylen-dibenzoat (CAS Nr. 65640-75-7),  
3-Hexen-1,6-diol-dibenzoat (CAS Nr. 193354-06-2),  
5-Hepten-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 105676-82-2),  
20 6-Hepten-1,3-diol-2-ethyl-6-methyl-dibenzoat (CAS Nr. 200928-96-7),  
7-Octen-1,6-diol-dibenzoat (CAS Nr. 158991-68-5),  
3-Octen-1,2-diol-dibenzoat (CAS Nr. 138851-08-8),  
3-Octadecen-1,2-diol-dibenzoat (CAS Nr. 111394-78-6),  
3-Octadecen-1,2-diol-dibenzoat (CAS Nr. 112025-51-1),  
25 9-Octadecen-1,18-diol-dibenzoat (CAS Nr. 215167-72-9),  
10-Eicosen-1,20-diol-dibenzoat (CAS Nr. 96042-21-6),  
3-Octen-5-yn-1,8-diol-dibenzoat (CAS Nr. 216064-30-1),  
5-Dodecen-7-yn-1,12-diol-dibenzoat (CAS Nr. 216064-31-2),  
2-Butyn-1,4-diol-dibenzoat (CAS Nr. 54339-95-6),  
30 4-Pentyn-2,3-diol-dibenzoat (CAS Nr. 19721-75-6),  
4-Pentyn-2,3-diol-dibenzoat (CAS Nr. 19721-76-7),  
3-Hexyn-2,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 65640-73-5),  
3-Hexyn-2,5-diol-2,5-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 10596-74-4),  
4-Octyn-3,6-diol-3,6-diethyl-dibenzoat (CAS Nr. 10596-76-6),  
35 5-Decyn-4,7-diol-4,7-dipropyl-dibenzoat (CAS Nr. 10596-78-8),  
6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-dibutyl-dibenzoat (CAS Nr. 10588-79-1),  
6-Dodecyn-5,8-diol-5,8-diisopentyl-2,11-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 10562-65-9),  
7-Tetradecyn-6,9-diol-6,9-dipentyl-dibenzoat (CAS Nr. 10562-64-8),  
2,4-Hexadiyn-1,6-diol-dibenzoat (CAS Nr. 24996-65-4),  
40 1,7-Octadiyn-4,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 28227-45-4),  
1,7-Octadiyn-4,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 28227-43-2),  
2,6-Octadiyn-4,5-diol-dibenzoat (CAS Nr. 95025-91-5),  
3,5-Octadiyn-2,7-diol-2,7-dimethyl-dibenzoat (CAS Nr. 63389-97-9),  
1,9-Decadiyn-1,10-diol-dibenzoat (CAS Nr. 149471-44-3),  
45 1,11-Dodecadiyn-1,12-diol-dibenzoat (CAS Nr. 149471-58-9),  
5,9-Tetradecadiyn-7,8-diol-dibenzoat (CAS Nr. 103097-39-8),  
10,12-Docosadiyn-1,22-diol-dibenzoat (CAS Nr. 81720-69-6),  
2,4,6-Octatriyn-1,8-diol-dibenzoat (CAS Nr. 50843-27-1),  
2,4,6,8-Decatetrayn-1,10-diol-dibenzoat (CAS Nr. 53394-80-2),  
50 2,4,8,10-Dodecatetrayn-1,12-diol-dibenzoat (CAS Nr. 62516-36-3),  
2,4,8,10,14,16-Octadeca hexayn-1,18-diol-dibenzoat (CAS Nr. 62516-38-);  
1-Methyl-1,2-ethanediylbenzoat im Gemisch mit 1,2,3-Propantriol (CAS Nr. 37207-82-2).  
11. Verwendung eines Hydrierungsprodukts eines Alkylendioldicyclohexanoats der allgemeinen Formel (I), (IIa) oder (IIb)

55

60

65





mit

$R_1$  gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest

$R_2$  = gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest,

$R_3'$ ,  $R_3''$  = voneinander unabhängig H, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, Alkoxy, Halogen,  
n = 1–10, bevorzugt 1–5, besonders bevorzugt 1–3 oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Weichmacher in Kunststoffen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher mindestens eine Verbindung gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 und 10 umfaßt.

13. Verwendung eines wie in Anspruch 11 definierten Hydrierungsprodukts oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, welches im Tierversuch mit Nagern bei einer täglichen oralen Dosierung von 1000 mg/kg Körpergewicht des entsprechenden Alkylendioldicyclohexanoats oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon per Schlundsonde über die Dauer von mindestens 14 Tagen im Vergleich zu unbehandelten Kontrolltieren weder zu einem signifikanten Anstieg des Lebergewichtes nach der Behandlung noch zu einer Verdoppelung der im Leberhomogenat gemessenen spezifischen Aktivität der cyanid-insensitiven Palmitoyl-CoA Oxidase führt, als Weichmacher zur Herstellung toxikologisch günstig zu bewertender Kunststoffe.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher ein Alkylendioldicyclohexoat oder ein Derivat davon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mindestens eine Verbindung gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 und 10 umfaßt.

45

50

55

60

65



**- Leerseite -**